

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3360349号

(P3360349)

(45) 発行日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(24) 登録日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M
	8/02	8/06
	8/10	8/02
		8/10
		R
		E

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平5-108601	(73) 特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号
(22) 出願日	平成 5 年 5 月10日 (1993. 5. 10)	(72) 発明者	岡 良雄 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内
(65) 公開番号	特開平6-325782	(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎 (外 3 名)
(43) 公開日	平成 6 年11月25日 (1994. 11. 25)	審査官	原 賢一
審査請求日	平成11年12月15日 (1999. 12. 15)	(56) 参考文献	特開 昭62-256976 (J P, A) 特公 昭58-15544 (J P, B 1)
		(58) 調査した分野(Int.Cl. <sup>7</sup> , D B 名)	H01M 8/02 - 8/10

(54) 【発明の名称】 燃料電池

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒を含む材料からなる第 1 の電極と、  
前記第 1 の電極の表面に接するように設けられ、陽イオン交換能を有する第 1 の電解質層と、  
前記第 1 の電解質層の表面に接するように設けられ、触媒を含む材料からなる第 2 の電極と、  
前記第 1 の電極に燃料を供給するための燃料供給手段と、  
触媒を含む材料からなる第 3 の電極と、  
前記第 3 の電極の表面に接するように設けられ、陽イオン交換能を有する第 2 の電解質層と、  
前記第 2 の電解質層の表面に接するように設けられ、触媒を含む材料からなる第 4 の電極と、  
前記第 2 の電極において生成された還元剤を前記第 3 の電極へ供給する手段と、

2

前記第 2 の電極と前記第 3 の電極との間に設けられる、電流を通電する手段と、  
前記第 4 の電極へ酸化剤を供給するための酸化剤供給手段とを備え、  
前記第 1 および第 4 の電極から電流を取出す、燃料電池。

【請求項 2】 前記第 2 の電極において生成された還元剤を前記第 3 の電極へ供給する手段、および、前記第 2 の電極と前記第 3 の電極との間に設けられる、電流を通電する手段が、同一の導電性の多孔質部材で形成される、請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記燃料は、少なくともメタノールおよび水を含み、かつ前記還元剤は水素を含む、請求項 1 または 2 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池に関し、特に燃料を改質して発電を行なう燃料電池であって、大気汚染の少ない燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来技術として、還元剤として水素を用い、酸化剤として酸素を用い、外部へ電流を取出す燃料電池が知られている。

【0003】図6は、従来の燃料電池（単セル）を概略的に示す構成図である。図6を参照して、この燃料電池600は、負極608と、電解質層601と、正極609を含む。負極608と正極609とは、電解質層601を中央に介して、互いに相対向するように設けられる。負極608は、電解質層601にその表面が接するように設けられ、また、正極609は、電解質層601にその表面が接するように設けられる。負極608と正極609とは、それぞれ、炭素等の多孔性の部材で形成される。また、負極608と正極609とは、それぞれ、白金等の触媒を含む。また、電解質層601としては、たとえば、陽イオン交換膜が用いられる。

【0004】負極608には、負極活物質が外部より連続的に供給され、正極609には、正極活物質が外部より連続的に供給されるようになっている。

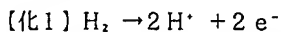
【0005】負極活物質としては、燃料（還元剤）が用いられ、正極活物質としては、酸化剤が用いられる。また、燃料電池600内で生成された反応生成物は、遅滞なくセル外に除去されるように構成されている。

【0006】燃料（還元剤）としては、たとえば水素が用いられ、酸化剤としては、たとえば酸素が用いられる。

【0007】次に、燃料電池600の動作（発電原理）について、電解質層601として、陽イオン交換膜を用いた、水素-酸素系燃料電池を例にとり、以下に説明する。

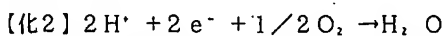
【0008】まず、負極608と正極609との間に外部負荷605を有する、外部負荷回路604を接続する。すると、負極608では、下記に示す反応が生じ、水素イオン（ $H^+$ ）が生成され、また、電子が外部負荷回路604へ放出される。

【0009】



一方、正極609では、酸素が外部負荷回路604を通過してきた電子、および、陽イオン交換膜を通過してきた $H^+$ と反応して、下記に示す反応により水が生成される。

【0010】



このときに、負極608と正極609との間に、約1Vの起電力が得られる。

【0011】ところで、実用レベルの燃料電池では、その発生電圧を高めるため、上記した燃料電池（単セル）

を直列に数十ないし数百積層している。

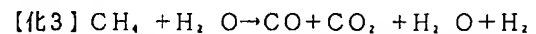
【0012】また、燃料となる水素は、上記した電極反応を円滑に進めるうえでは、純水素であることが好ましい。

【0013】しかしながら、水素は一般的に価格が高く、また、水素を貯蔵するには、高圧タンクや水素吸蔵合金を用いる必要がある。このため、外部に水素を貯蔵して、貯蔵された水素を燃料（還元剤）として用いる燃料電池は、燃料電池の製造コストやランニングコストが高くなるという問題があった。

【0014】かかる問題を解決する技術としては、特開平4-129173号公報に記載されたような発明が存在する。特開平4-129173号公報に記載される燃料電池は、天然ガス等と水から水素を取出すための改質器と、改質器により取出された水素を用いて発電を行なう発電部とを備える。

【0015】図7は、特開平4-129173号公報に記載される燃料改質器の要部を概略的に示す断面図である。図7を参照して、この改質器700は、改質反応管701と、改質反応管701の内部に配設された水素分離管702を含む。改質反応管701と水素分離管702により形成される空隙部703の一部には、Ni等の改質触媒704が詰められる。また、水素分離管702は、多孔質性の金属管にパラジウム薄膜が形成されてなる。空隙部703には、たとえば、メタン（ $CH_4$ ）と水（ $H_2O$ ）が供給される。改質反応管701内では、下記に示す反応が生じる。

【0016】



生成された水素（ $H_2$ ）は、水素分離管702内に取出され、水分（ $H_2O$ ）、 $CO$ 、 $CO_2$ 等は、大気へ放出されるようになっている。

【0017】図6および図7を参照して、水素分離管702内に取出された水素は、負極608に送られ、発電に供せられる。

【0018】特開平4-129173号公報に記載される燃料電池は、燃料電池の発電部に、 $CH_4$ 、 $C$ 、 $H_2$ 、 $C$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $OH$ 等の燃料から燃料改質を行なって得られた純水素（ $H_2$ ）を持ち、効率的な発電を行なうことができるという長所がある。

【0019】このように、従来より、燃料電池の製造コストやランニングコストを低減することを目的として、天然ガスやアルコール等から水素を発生させるための装置として、改質器を設け、改質器により天然ガスやアルコール等を改質して水素を生成し、生成された水素を用いて発電を行なう燃料電池が種々提案されてきた。

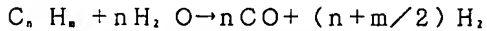
【0020】従来の改質器において行なわれる水素発生方法には、原料ガスに水蒸気を加えて、原料炭化水素を水素、一酸化炭素および二酸化炭素に変換させる水蒸気改質法と、原料炭化水素の一部を燃焼させて、水素、一

酸化炭素および二酸化炭素を得る部分酸化（部分燃焼）法とがある。

【0021】炭化水素を一般に $C_nH_m$ で表わせば、水蒸気改質法において起こる反応は、下記に示す反応として示すことができる。

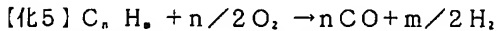
【0022】

【化4】



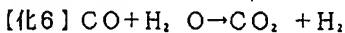
また、同様に、炭化水素を一般に $C_nH_m$ で表わせば、部分酸化法において起こる反応は、下記に示す反応として示すことができる。

【0023】

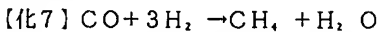


これらの反応において、一酸化炭素の一部は、次に示す反応を起こし、これらの反応は、平衡を保って進行する。

【0024】



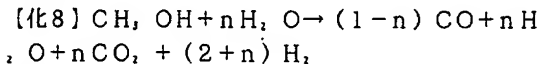
【0025】



化4に示される反応は吸熱反応で、他の反応は発熱反応である。したがって、化4に示される反応では、外部から加熱する必要があり、通常、ニッケル系の触媒を充填した耐熱金属製の反応管で、温度800℃～900℃において反応が行なわれる。一方、このような温度では、化6および化7の反応はあまり右側に進行せず、たとえば、850℃での反応の場合、二酸化炭素の濃度は、13%～14%であり、メタンの濃度は、3%～4%である。

【0026】また、炭化水素の代わりにアルコールの一種であるメタノールを用いた場合は、水と次式のような反応で改質は進行する。

【0027】



ただし、 $0 < n < 1$

化8に示される反応は、0 kg/cm<sup>2</sup>～20 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、200℃～600℃の温度に設定することが好ましいとされている。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】上述した反応を行なった後、改質器を出るガス中には、かなりの濃度の一酸化炭素が含まれている。

【0029】このため、改質器を出るガス中に含まれる一酸化炭素が、燃料電池の触媒等を被毒し、正常な電池反応を妨げる場合がある。

【0030】そこで、一酸化炭素の残存量を低くするため、化6に示す反応を右に押し進めるべく、一酸化炭素転換器という装置が用いられる。一酸化炭素転換器では、発熱反応である化6に示す反応を押し進めるため

に、まず、350℃～370℃程度に反応温度設定し、反応速度を高めるため鉄-クロム系などの触媒を用いて、いわゆる高温転化（Hot Shift）を行ない、さらに、銅-亜鉛系の触媒を用いて、200℃～230℃程度で低温転化（Cold Shift）を行なわせる。これにより、一酸化炭素濃度を低減させることができる。

【0031】一方、燃料がアルコールの場合は、この改質反応の後、改質ガスのCOをさらに低減するため、COシフト触媒が用いられる。COシフト触媒としては、鉄-クロム系の触媒、銅-亜鉛系の触媒等が用いられる。COシフト処理では、COが、H<sub>2</sub>Oとの反応により、COの濃度が、1%程度の濃度にまで低減される。また、さらに、CO濃度を引き下げるためには、第2のCO低減装置によって、改質ガスをさらに空気と反応させることにより、100 ppmまでCO濃度を低減させることが可能である。しかし、このような方法では、装置自体が複雑になり、高温を要するなどという問題がある。特に、このような燃料電池を電気自動車等に用いる場合は、システムが大きくなるという問題がある。

【0032】本発明は、以上のような問題を解決するためになされたものであって、上記のような複雑なフローシステムを用いることなく、燃料から、一酸化炭素（CO）をほとんど発生することなく水素ガスを発生し、生成された水素ガスを用いて発電を行なうことができる、コンパクトな燃料電池を提供することを目的とする。

【0033】

【0034】

【0035】

【課題を解決するための手段】本発明に従う燃料電池は、触媒を含む材料からなる第1の電極と、第1の電極の表面に接するように設けられ、陽イオン交換能を有する第1の電解質層と、第1の電解質層の表面に接するように設けられ、触媒を含む材料からなる第2の電極と、第1の電極に燃料を供給するための燃料供給手段と、触媒を含む材料からなる第3の電極と、第3の電極の表面に接するように設けられ、陽イオン交換能を有する第2の電解質層と、第2の電解質層の表面に接するように設けられ、触媒を含む材料からなる第4の電極と、第2の電極において生成された還元剤を第3の電極へ供給する手段と、第2の電極と第3の電極との間に設けられる、電流を通電する手段と、第4の電極へ酸化剤を供給するための酸化剤供給手段とを備え、第1および第4の電極から電流を取出す。

【0036】本発明に従う燃料電池は、好ましくは、第2の電極において生成された還元剤を第3の電極へ供給する手段、および、第2の電極と第3の電極との間に設けられる、電流を通電する手段が、同一の導電性の多孔質部材で形成される。

【0037】尚、多孔質部材は、一方側の表面と他方

側の表面を連通する連通気孔を含む。

【0038】また、本発明に従う燃料電池は、好ましくは、燃料は、少なくともメタノールおよび水を含み、かつ還元剤は水素を含む。

【0039】尚、本明細書で用いる用語「電極」は、燃料用電極、対向電極、燃料用電極とセパレータとの組合せにより構成される電極、対向電極とセパレータとの組合せにより構成される電極を含む。

【0040】

【作用】本発明の作用機構を図を用いて以下に説明する。 10

【0041】図2は、本発明に従う燃料電池において用いられる、燃料を電気化学的に分解して、還元剤を生成するための還元剤生成手段の一例を模式的に示す構成図である。図2を参照して、この還元剤生成装置200は、第1の電極208と、陽イオン交換能を有する電解質層201と、第2の電極209を含む。

【0042】陽イオン交換能を有する電解質層201としては、たとえば、固体高分子電解質からなる陽イオン交換膜等が用いられる。

【0043】第1の電極208は、たとえば、白金触媒を担持させた多孔質性の燃料用電極202と、導電性のセパレータ206を含む。

【0044】また、第2の電極209は、たとえば、白金触媒を担持させた多孔質性の対向電極203と、導電性のセパレータ207を含む。

【0045】燃料用電極202の一方側の表面202aは、電解質層201の一方側の表面201aに接するように設けられる。

【0046】対向電極203の一方側の表面203a 30は、電解質層201の他方側の表面201bに接するように設けられる。

【0047】電解質層201を中央に介して、燃料用電極202と対向電極203とが相対するように組合わされた接合体は、セパレータ206と、セパレータ207とにより挟持される。

【0048】セパレータ206の燃料用電極202に接する側の面206aには、燃料を供給し、反応生成物を排出するための手段として、複数の燃料供給用兼CO<sub>2</sub>排出用溝206hが形成される。

【0049】セパレータ207の対向電極203に接する側の面207aには、複数の水素(H<sub>2</sub>)排出用溝207hが形成される。

【0050】燃料用電極202には、燃料が外部より供給されるようになっている。燃料用電極202と、対向電極203には、それぞれ、セパレータ206およびセパレータ207を介して、外部回路204が電気的に接続される。

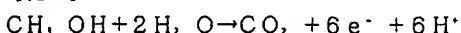
【0051】外部回路204には、第1の電極208を正極とし、第2の電極209を負極とするように、電圧 50

を印加するための手段として直流電源205が設けられている。燃料用電極202は正極とされ、対向電極203は負極とされる。

【0052】上述した還元剤生成装置200において、燃料用電極202に燃料であるメタノールとともに水または水蒸気を供給し、外部回路204を通じて、燃料用電極202から電子を引き抜くように電圧を印加する。その結果、燃料用電極202では、次の反応が進行する。

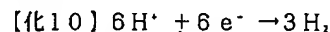
【0053】

【化9】



燃料用電極202で発生した水素イオンは、陽イオン交換膜を通過し、対向電極203で次のように変換される。

【0054】



このようなプロセスにより、対向電極203側で、水素を選択的に生成させることができる。また、化9に示す 20 反応式から明らかなように、この反応では、COが殆ど生成されないため、一酸化炭素濃度を極めて低い水準に保つことができる。

【0055】次に、還元剤生成手段により生成された還元剤を用いて発電を行なう発電手段の作用機構を図を用いて以下に説明する。

【0056】図3は、本発明に従う燃料電池において用いられる、還元剤生成手段により生成された還元剤を用いて発電を行なう発電手段の一例を模式的に示す構成図である。図3を参照して、この発電装置300は、第3 30の電極308と、陽イオン交換能を有する電解質層301と、第4の電極309を含む。

【0057】陽イオン交換能を有する電解質層301としては、たとえば、固体高分子電解質からなる陽イオン交換膜等が用いられる。

【0058】第3の電極308は、たとえば、白金触媒を担持させた多孔質性の燃料用電極302と、導電性のセパレータ306を含む。

【0059】また、第4の電極309は、たとえば、白金触媒を担持させた多孔質性の対向電極303と、導電性のセパレータ307を含む。 40

【0060】燃料用電極302の一方側の表面302aは、電解質層301の一方側の表面301aに接するように設けられる。

【0061】対向電極303の一方側の表面303aは、電解質層301の他方側の表面301bに接するように設けられる。

【0062】電解質層301を中央に介して、燃料用電極302と対向電極303が相対するように組合わされた接合体は、セパレータ306とセパレータ307とにより挟持される。

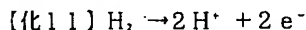
【0063】セバレータ306の燃料用電極302に接する側の面306aには、燃料( $H_2$ )を供給するための手段として、複数の306hが形成される。

【0064】セバレータ307の対向電極303に接する側の面307aには、酸化剤を供給し、反応生成物を排出するための手段として、複数の酸素供給用兼 $H_2$ 、 $O$ 排出用溝307hが形成される。

【0065】燃料用電極302には、上述した還元剤生成装置200により発生した水素が供給されるようになっている。また、対向電極303には、酸素( $O_2$ )が外部より供給されるようになっている。

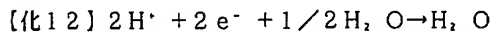
【0066】燃料用電極302と、対向電極303に、それぞれ、セバレータ306およびセバレータ307を介して、外部負荷305を有する外部負荷回路304を接続する。すると、燃料用電極302では、燃料用電極302から電子を引き抜くように電流が流れ、燃料用電流302では、次の反応が進行する。

【0067】



一方、対向電極303では、次の反応が進行する。

【0068】



このときに、燃料電極302が負極、対向電極303が正極となり、外部に電流を取出すことができる。

【0069】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明について説明するが、本発明は、以下の実施例によっては何ら限定されることはない。

【0070】実施例1

図1は、参考のために、燃料電池の一実施例を模式的に示す構成図である。

【0071】図1を参照して、この燃料電池100は、還元剤生成装置200と、発電装置300を含む。

【0072】還元剤生成装置200は、図2に示す還元剤生成装置200と同様であるので、その説明を省略する。

【0073】また、発電装置300は、図3に示す発電装置300と同様であるので、その説明を省略する。

【0074】図1、図2および図3を参照して、対向電極203で生成された還元剤は、還元剤供給用管路250により、燃料用電極302に供給される。

【0075】本実施例においては、還元剤生成装置200を構成する燃料用電極202と、対向電極203は、次のようにして形成した。

【0076】まず、電解質層201として、固体高分子電解質膜からなる陽イオン交換膜(商品名NAFION 117<sup>®</sup>(デュボン社製))を準備した。

【0077】次に、金属塩として、3%塩化白金酸液、還元剤として1%NaBH<sub>4</sub>溶液を用い、陽イオン交換膜に還元剤を浸透させた後、陽イオン交換膜の表面を塩

化白金酸溶液に接触させて、白金層を析出させた。この方法により、陽イオン交換膜の表面に、多孔質性の白金触媒層を形成し、1対の電極とした。

【0078】また、本実施例においては、発電装置300を構成する燃料用電極302と、対向電極303は、次のようにして形成した。

【0079】燃料用電極302および対向電極303の基材として、導電性カーボン:PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)=3:7からなる多孔質性の基材を準備した。次に、この基材に触媒として、白金を5mg/cm<sup>2</sup>の質量で担持した。電解質層301として、固体高分子電解質膜からなる陽イオン交換膜(商品名NAFION 117<sup>®</sup>(デュボン社製))を用いた。

【0080】次に、この燃料電池100の還元剤生成装置200を構成する燃料用電極202側に、モル比がメタノール:水=1:2のメタノール-水混合液を供給し、還元剤生成装置200を構成するセルの温度を30℃に設定した。そして、燃料用電極202側をプラスとし、燃料用電極202と対向電極203との間に、0.2Vの電圧を加えたところ、1.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、燃料用電極202からCO<sub>2</sub>が、対向電極203から水素ガスが発生した。発生した水素中には、一酸化炭素は検出されなかった。

【0081】次に、還元剤生成装置200から生成された水素を還元剤供給用管路250を用いて、発電装置300を構成する燃料用電極302に供給した。

【0082】還元剤生成装置200により生成された水素を燃料用電極302に供給し、対向電極303に酸素を供給したところ、発電装置200では、1.0mA/cm<sup>2</sup>、0.9Vの出力電圧を得た。

【0083】この結果、1mA/cm<sup>2</sup>の電流値にて、還元剤生成装置200で必要とした電圧0.2Vを発電装置300において出力された出力電圧0.9Vから差し引くと、燃料電池100全体では、1mA/cm<sup>2</sup>、0.7Vの出力電圧を得ることができた。

【0084】尚、本実施例では、還元剤生成装置200に、外部電源205を設けた例を示したが、このような外部電源205として、発電装置300を用いても良い。

【0085】実施例2

図4は、本発明に従う燃料電池の一実施例を模式的に示す構成図である。

【0086】図4を参照して、この燃料電池400は、セバレータ421、多孔性の集電層406、燃料用電極(メタノール極)402、陽イオン交換膜層401、対向電極(水素発生極)403、多孔性の集電層420、燃料用電極(水素極)412、陽イオン交換膜層411、対向電極(酸素極)413、多孔性の集電層417およびセバレータ422が、この順に、互いに接するよう順次積層されてなる。

【0087】セパレータ421およびセパレータ422には、外部負荷回路に接続するための端子423、424がそれぞれ設けられる。

【0088】多孔性の集電層406の燃料用電極402に接する側の面406aには、燃料を供給し、反応生成物を排出するための手段として、複数の燃料供給用兼CO<sub>2</sub>排出用溝406hが形成される。

【0089】多孔性の集電層420の対向電極403に接する側の面420aには、複数の水素排出用溝420haが形成される。

【0090】多孔性の集電層420の燃料用電極412に接する側の面420bには、複数の水素供給用溝420hbが形成される。

【0091】多孔性の集電層417の対向電極413に接する側の面417aには、酸化剤を供給し、反応生成物を排出するための手段として、複数の酸素供給用兼H<sub>2</sub>O排出用溝417hが形成される。

【0092】また、燃料用電極402には、燃料を供給するための燃料供給手段（図示せず）が設けられる。

【0093】また、対向電極413には、酸化剤を供給するための酸化剤供給手段（図示せず）が設けられる。

【0094】多孔性の集電層420は、多孔性集電層420の一方側の面420aと、他方側の面420bを連通する連通気孔を有する多孔質性の部材で構成されている。

【0095】また、対向電極413には、対向電極413で生成された反応生成物（H<sub>2</sub>O）および対向電極413へ供給された余剰の酸化剤を燃料電池400から排出するための手段（図示せず）が設けられる。

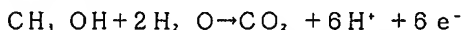
【0096】次に、燃料として、メタノールと水を用いた場合を例にとり、燃料電池400の動作について以下に説明する。

【0097】まず、燃料用電極402に、メタノールと水を導入し、燃料用電極402を正極とし、対向電極403を負極とするように、電圧を印加する。

【0098】すると、燃料用電極402では、次式の反応が進行する。

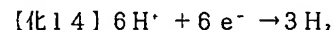
【0099】

【化13】



この反応で生じたH<sup>+</sup>は、陽イオン交換膜401を通過して、対向電極403にて、次式のようにH<sub>2</sub>を発生する。

【0100】



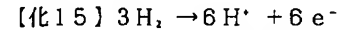
発生した水素は、集電層420の連通気孔を通過して、燃料用電極（水素極）412に到達する。

【0101】次に、対向電極（酸素極）413へ酸素を供給する。また、燃料用電極402と対向電極403に印加していた電源を取除く。次に、端子423と端子4

24に外部負荷回路（図示せず）を接続する。

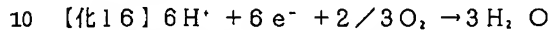
【0102】すると、燃料用電極（水素極）412では、電子を引き抜かれて次式のような反応を起こす。

【0103】



この反応で生じたH<sup>+</sup>は、陽イオン交換膜411を通過して、対向電極（酸素極）413にて次式のような反応を起こす。

【0104】



以下、連続的に燃料用電極402にメタノールと水を供給し、対向電極（酸素極）417に連続的に酸素を供給することにより、外部に連続的に電流を取出すことができる。

【0105】以下、具体的なデータに基づいて、さらに詳しく説明する。集電層406、集電層420、集電層417として、多孔質カーボン板を用いた。

【0106】本実施例においては、燃料用電極402と対向電極（水素発生極）403は、次のようにして形成した。

【0107】まず、陽イオン交換膜層401として、固体高分子電解質膜からなる陽イオン交換膜（商品名NAFION117<sup>®</sup>（デュボン社製））を準備した。次に、金属塩として、3%塩化白金酸液、還元剤として1%NaBH<sub>4</sub>溶液を用いて、陽イオン交換膜に還元剤を浸透させた後、陽イオン交換膜の表面を塩化白金酸溶液に接触させて、白金層を析出させた。この方法により、陽イオン交換膜の両面に、多孔質の白金触媒層を形成し、1対の電極とした。

【0108】また、本実施例においては、燃料用電極（水素極）412と、対向電極（酸素極）413は次のようにして形成した。

【0109】燃料用電極412および対向電極413の基材として、導電性カーボン：PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）＝3：7からなる多孔質性の基材を準備した。次に、この基材に触媒として、白金を5mg/cm<sup>2</sup>の質量で担持した。

【0110】陽イオン交換膜層411として、固体高分子電解質膜からなる陽イオン交換膜（商品名NAFION117<sup>®</sup>（デュボン社製））を用いた。

【0111】次に、燃料用電極402側に、モル比がメタノール：水＝1：1のメタノール-水混合液を供給し、セルの温度を30℃に設定した。そして、燃料用電極402側をプラスとし、燃料用電極402と対向電極403との間に0.2Vの電圧を加えたところ、1.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、燃料用電極402からCO<sub>2</sub>が、対向電極403から水素ガスが発生した。発生した水素中には一酸化炭素は検出されなかった。この操作を一定時間続けた後、対向電極（酸素極）413に酸素を供給した。次に、燃料用電極402と対向電極403

との間に印加していた電圧を去除した。

【0112】次に、端子423と端子424を外部負荷回路（図示せず）に接続した。以下、連続的に燃料用電極402にメタノールと水を供給し、対向電極（酸素電極）413に酸素を連続的に供給することにより、燃料電池400全体で、 $1.0\text{ mA/cm}^2$ の電流密度、 $0.7\text{ V}$ の出力電圧を連続的に取出すことができた。

【0113】なお、本実施例では、集電層406および集電層417として、多孔質性の基材を用いたが、集電層406および集電層417は、緻密な材料で形成されていてもよい。

【0114】また、集電層406と集電層417に緻密な材料を用いた場合は、セパレータ421と、セパレータ422は、特に必要な部材ではないことを付記しておく。

【0115】また、集電層420に設けられた、水素排出用溝420a、水素供給用溝420bは、各々、必要により形成されておればよく、本発明の必須の構成要素ではないことを付記しておく。

【0116】尚、本実施例では、燃料用電極402に、メタノールと水を導入し、燃料用電極402を正極とし、対向電極403を負極とするように電圧を印加し、しかる後に、対向電極403において生成され、燃料用電極412に到達した水素と、対向電極413へ供給された酸素とを用いて燃料電池400を起動させた例を示したが、燃料電池400の起動方法は、上記した起動方法に限定されることはない。燃料用電極412に外部より水素を供給し、対向電極413へ酸素を供給し、しかる後に、燃料用電極402に、メタノールと水を導入することによっても燃料電池400を起動させてもよい。

【0117】実施例3

実施例2に示す燃料電池400を単セルユニットとし、この単セルユニットを直列に4セル積層させ、実施例2と同様の操作を行なった。

【0118】以上の操作により、実施例3に示す4セル直列型燃料電池では、電流密度 $1.0\text{ mA/cm}^2$ 、出力電圧 $2.8\text{ V}$ を、連続的に取出すことができた。

【0119】なお、以上の実施例に関する開示は、本発明の単なる具体例にすぎず、本発明の技術的範囲を何ら制限するものではない。

【0120】本発明において用いる、陽イオン交換能を有する電解質層としては、陽イオンを選択的に透過させるものであれば特に限定されることはない。そのような陽イオン交換能を有する電解質層は、固体であっても、また、電解液等の液体であってもよい。陽イオン交換能を有する電解質層として、陽イオン交換膜を用いる場合は、たとえば、固体高分子電解質膜、リン酸を含むマトリックスからなる膜、硫酸を含むマトリックスからなる膜、固体電解質よりなる膜などを挙げることができる。また、陽イオン交換基として、スルホン酸、ホスホン

酸、硫酸エステル、リン酸エステルなどを有するイオン交換膜を用いることができる。

【0121】また、本発明において用いる触媒は、特に以下の場合に限定されるものではないが、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）または、これらの金属と、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）等の合金等を挙げることができる。また、電極は、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）およびこれらの元素の少なくともいずれかを含む合金等の触媒材料自体から形成してもよいし、導電性のカーボン電極等に触媒材料を担持させたもの等から形成してもよい。

【0122】本発明に従う電極は、たとえば、陽イオン交換膜の膜の表面の多孔構造内に、電極材料を析出させることによって形成することができる。その他、本発明に従う電極は、予め燃結等で作製した多孔質体に触媒を担持すること等により形成することができる。

【0123】本発明において、燃料供給手段は、たとえば、電極の一方に燃料を接触させるため、燃料を収容する容器もしくは槽、該容器もしくは槽に燃料を所定の圧力で送り込むためのポンプ等を備えることができるが、これらに限定されず、電極に燃料を供給する機構であれば、いかなるものも用いることができる。

【0124】本発明に従う燃料電池において用いる燃料としては、少なくともメタノールおよび水を含むものを挙げることができる。

【0125】また、実施例2に示すユニットを直列に多数積層することにより、高電圧化も可能となる。図5は、そのような燃料電池400が、多数直列に積層された燃料電池を模式的に示す構成図である。

【0126】図5を参照して、燃料電池の発電部は、燃料電池400が多数直列に積層されて構成されている。

【0127】そして、多数直列に積層されてなる燃料電池400の両端の電池セルユニットの燃料が供給される側の集電層と、酸化剤が供給される側の集電層には、それぞれ端子が設けられ、外部負荷505を有する外部端子504が接続される。

【0128】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来のような複雑な反応系およびフローシステムは必要でなく、非常にシンプルな装置によって、純度の高い水素を生成することができる。本発明によれば、CO等の不純物の生成は抑制される。

【0129】このため、本発明に従う燃料電池は、生成されるCOが著しく低減されているため、触媒の被毒による化学反応性の低下も防止される。

【0130】また、本発明に従う燃料電池（単セル）を多数直列に積層することにより、高電圧化も可能とな



【図面の簡単な説明】

【図2】本発明に従う燃料電池の還元剤生成装置の一具体例を模式的に示す構成図である。

【図3】本発明に従う燃料電池の発電装置の一実施例を模式的に示す構成図である。

【図４】本発明に従う燃料電池の一具体例を模式的に示す構成図である。

【図５】本発明に従う燃料電池（単セル）が直列に複数積層された燃料電池の一具体例を模式的に示す構成図である。

【図6】従来の燃料電池を模式的に示す構成図である。

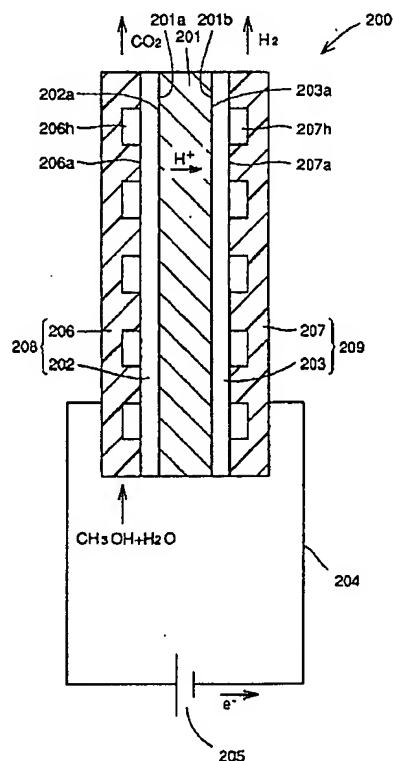
【図7】従来の燃料改質器を模式的に示す構成図であ

る。

【符号の説明】

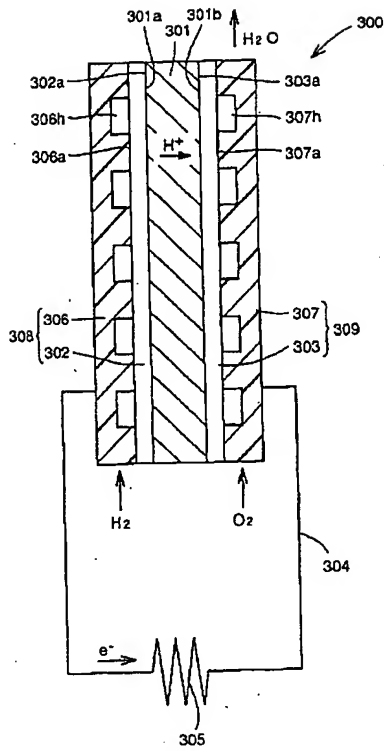
100、400、500 燃料電池

【圖2】

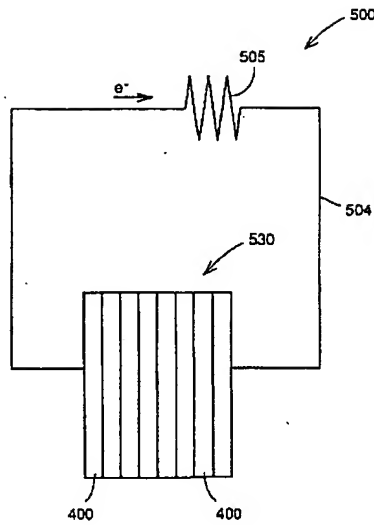




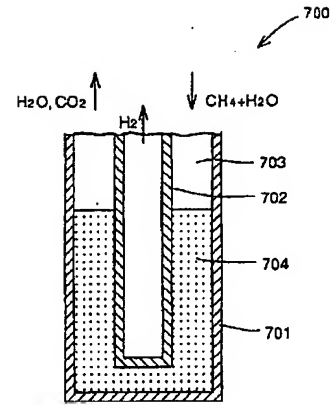
【図3】



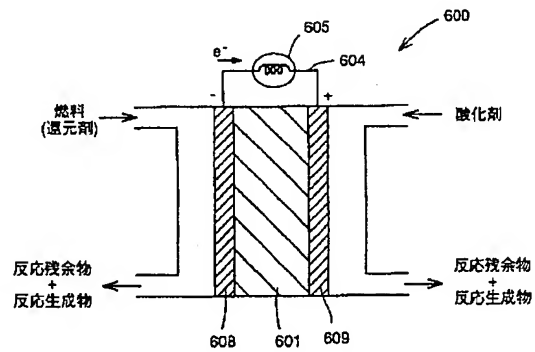
【図5】



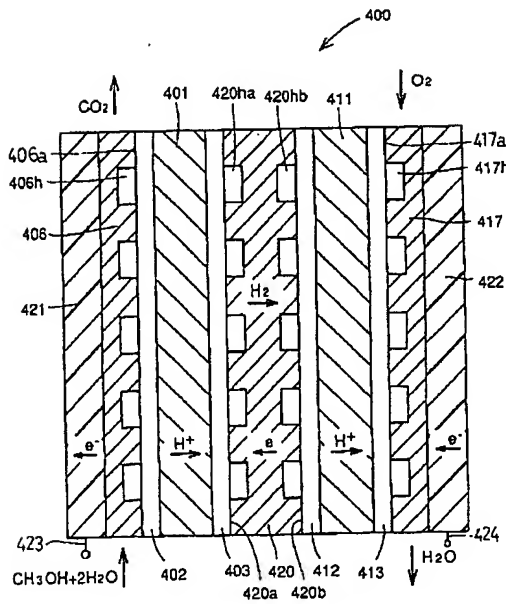
【図7】



【図6】



【図4】



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] About a fuel cell, especially this invention is a fuel cell which generates electricity by reforming a fuel, and relates to a fuel cell with little air pollution.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About a fuel cell, especially this invention is a fuel cell which generates electricity by reforming a fuel, and relates to a fuel cell with little air pollution.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a conventional technique, the fuel cell which takes out a current to the exterior is known, using oxygen as an oxidizer, using hydrogen as a reducing agent.

[0003] Drawing 6 is the block diagram showing the conventional fuel cell (single cel) roughly. With reference to drawing 6, this fuel cell 600 contains a negative electrode 608, the electrolyte layer 601, and a positive electrode 609. Through the electrolyte layer 601, a negative electrode 608 and a positive electrode 609 are formed in the center so that phase opposite may be carried out mutually. A negative electrode 608 is formed so that the front face may touch the electrolyte layer 601, and a positive electrode 609 is formed so that the front face may touch the electrolyte layer 601. A negative electrode 608 and a positive electrode 609 are formed by porous members, such as carbon, respectively. Moreover, a negative electrode 608 and a positive electrode 609 include the catalyst of platinum etc., respectively. Moreover, as an electrolyte layer 601, cation exchange membrane is used, for example.

[0004] A negative-electrode active material is supplied to a negative electrode 608 more nearly continuously than the exterior, and positive active material is supplied to a positive electrode 609 more nearly continuously than the exterior.

[0005] As a negative-electrode active material, a fuel (reducing agent) is used and an oxidizer is used as positive active material. Moreover, the resultant generated within the fuel cell 600 is constituted so that it may be removed out of a cel without delay.

[0006] As a fuel (reducing agent), hydrogen is used, for example and oxygen is used as an oxidizer, for example.

[0007] Next, the hydrogen-oxygen system fuel cell which used cation exchange membrane is taken for an example as an electrolyte layer 601, and actuation (generation-of-electrical-energy principle) of a fuel cell 600 is explained below.

[0008] First, the external load circuit 604 which has the external load 605 between a negative electrode 608 and a positive electrode 609 is connected. Then, in a negative electrode 608, the reaction shown below arises, and a hydrogen ion ( $H^+$ ) is generated, and an electron is emitted to the external load circuit 604.

[0009]

[Formula 1] The electron with which oxygen has passed along the external load circuit 604 by the method of  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ , and the positive electrode 609, and  $H^+$  which has passed along cation exchange membrane It reacts and water is generated by the reaction shown below.

[0010]

[Formula 2]  $2H^{++} + 2e^{-} + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$  -- this time -- between a negative electrode 608 and positive electrodes 609 -- about 1 -- the electromotive force of V is acquired.

[0011] By the way, in the fuel cell of practical use level, in order to raise the generated voltage, there are no dozens in a serial and the above-mentioned fuel cell (single cel) is carried out hundreds laminatings.

[0012] Moreover, when advancing the above-mentioned electrode reaction smoothly, as for the hydrogen used as a fuel, it is desirable that it is pure hydrogen.

[0013] However, in order the price of hydrogen is generally high and to store hydrogen, it is necessary to use a high pressure tank and a hydrogen storing metal alloy. For this reason, hydrogen was stored outside and the fuel cell using the stored hydrogen as a fuel (reducing agent) had the problem that the manufacturing cost and running cost of a fuel cell became high.

[0014] Invention which was indicated by JP,4-129173,A exists as a technique which solves this problem. The fuel cell indicated by JP,4-129173,A is equipped with the generation-of-electrical-energy section which generates electricity using the hydrogen taken out with the reforming machine and reforming machine for taking out hydrogen from natural gas etc. and water.

[0015] Drawing 7 is the sectional view showing roughly the important section of the fuel reforming machine indicated by JP,4-129173,A. With reference to drawing 7, this reforming machine 700 contains the reforming coil 701 and the hydrogen column 702 arranged in the interior of the reforming coil 701. The reforming catalyst 704 of nickel etc. is put in a part of opening section 703 formed by the reforming coil 701 and the hydrogen column 702. Moreover, as for the hydrogen column 702, it comes to form palladium membrane in the metallic conduit of porosity nature. Methane ( $CH_4$ ) and water ( $H_2O$ ) are supplied to the opening section 703. The reaction shown below arises within the reforming coil 701.

[0016]

[Formula 3] the hydrogen ( $H_2$ ) generated  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + CO_2 + H_2O + H_2$  is taken out in the hydrogen column 702 -- having -- moisture ( $H_2O$ ), and CO and  $CO_2$  etc. -- it is emitted to atmospheric air.

[0017] With reference to drawing 6 and drawing 7, the hydrogen taken out in the hydrogen column 702 is sent to a negative electrode 608, and a generation of electrical energy is presented with it.

[0018] The fuel cell indicated by JP,4-129173,A has pure hydrogen ( $H_2$ ) obtained from fuels, such as  $CH_4$ , C two  $H_6$ , C three  $H_8$ , and  $CH_3OH$ , by the generation-of-electrical-energy section of a fuel cell by performing fuel reforming, and has the advantage in which an efficient generation of electrical energy can be performed.

[0019] Thus, the fuel cell which forms a reforming machine, reforms natural gas, alcohol, etc. with a reforming vessel as equipment for generating hydrogen from natural gas, alcohol, etc. conventionally for the purpose of reducing the manufacturing cost and running cost of a fuel cell, generates hydrogen, and generates electricity using the generated hydrogen has been proposed variously.

[0020] the hydrogen generating approach performed in the conventional reforming machine -- material gas -- a steam -- in addition, the steam reforming process which transforms coal-for-coke-making-ized hydrogen to hydrogen, a carbon monoxide, and a carbon dioxide and the partial oxidation (partial combustion) which a part of coal-for-coke-making-ized hydrogen is burned and obtains hydrogen, a carbon monoxide, and a carbon dioxide -- there is law.

[0021] Generally it is  $C_nH_m$  about a hydrocarbon. If expressed, the reaction which occurs in a steam reforming process can be shown as a reaction shown below.

[0022]

[Formula 4]

$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2)H_2$  -- again -- the same -- a hydrocarbon -- general --  $C_nH_m$  If expressed, the reaction which occurs in a partial oxidation method can be shown as a reaction shown below.

[0023]

[Formula 5]  $C_n H_{m+n}/2O_2 \rightarrow nCO + m/2H_2$  -- in these reactions, liftings and these reactions maintain a balance and advance the reaction which shows some carbon monoxides below.

[0024]

[Formula 6]  $CO + H_2 O \rightarrow CO_2 + H_2$  [0025]

[Formula 7] The reaction shown in the  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2 O$ -ization 4 is endothermic reaction, and other reactions are exothermic reaction. Therefore, it is necessary to heat from the outside and a reaction is usually performed in the temperature of 800 degrees C - 900 degrees C at the reaction shown in \*\* 4 by the coil of heat-resistant metal filled up with the catalyst of a nickel system. On the other hand at such temperature, the reaction of \*\* 6 and \*\* 7 seldom advances on right-hand side, for example, in the case of a 850-degree C reaction, the concentration of a carbon dioxide is 13% - 14%, and the concentration of methane is 3% - 4%.

[0026] Moreover, when the methanol which is a kind of alcohol instead of a hydrocarbon is used, reforming advances at a reaction like water and a degree type.

[0027]

[Formula 8]  $CH_3 OH + nH_2 O \rightarrow (1-n) CO + nH_2 O + nCO_2 + (2+n) H_2$ , however the reaction shown in the  $O < n < 1$ -ization 8 are 0kg/cm<sup>2</sup> - 20kg/cm<sup>2</sup>. It is made desirable to set it as a pressure and the temperature of 200 degrees C - 600 degrees C.

[0028]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] After performing the reaction mentioned above, the carbon monoxide of remarkable concentration is contained in the gas which comes out of a reforming machine.

[0029] For this reason, the carbon monoxide contained in the gas which comes out of a reforming machine may carry out poisoning of the catalyst of a fuel cell etc., and may bar a normal cell reaction.

[0030] Then, equipment called a carbon monoxide convertor is used in order to make the amount of survival of a carbon monoxide low, and to push on the right the reaction shown in \*\* 6. In order to push the reaction shown in \*\* 6 which is exothermic reaction, a reaction temperature setup is carried out first at 350 degrees C - about 370 degrees C, in order to raise a reaction rate, the so-called elevated-temperature inversion (Hot Shift) is performed using catalysts, such as an iron-chrome system, and low-temperature inversion (Cold Shift) is made to perform at 200 degrees C - about 230 degrees C further by the carbon monoxide convertor using the catalyst of a copper-zinc system. Thereby, carbon monoxide concentration can be reduced.

[0031] On the other hand, after this reforming reaction, when a fuel is alcohol, in order to reduce CO of reformed gas further, CO shift catalyst is used. As a CO shift catalyst, the catalyst of an iron-chrome system, the catalyst of a copper-zinc system, etc. are used. In CO shift processing, the concentration of CO is reduced for CO by even about 1% of concentration by the reaction with  $H_2 O$ . Furthermore, in order to reduce CO concentration, it is possible by making reformed gas react with air further with 2nd CO reduction equipment to reduce CO concentration to 100 ppm. However, by such approach, equipment itself becomes complicated and there is a problem of requiring an elevated temperature etc. Especially when using such a fuel cell for an electric vehicle etc., there is a problem that a system becomes large.

[0032] This invention aims at offering the compact fuel cell which can generate electricity using the hydrogen gas which generated hydrogen gas and was generated from a fuel, without almost generating a carbon monoxide (CO), without being made in order to solve the above problems, and using the above complicated flow systems.

[0033]

[0034]

[0035]

[Means for Solving the Problem] The 1st electrolyte layer which the fuel cell according to this invention is formed so that the front face of the 1st electrode which consists of an ingredient

including a catalyst, and the 1st electrode may be touched, and has cation-exchange ability, The 2nd electrode which consists of an ingredient which is prepared so that the front face of the 1st electrolyte layer may be touched, and includes a catalyst, The 3rd electrode which turns into the 1st electrode from the fuel-supply means for supplying a fuel, and an ingredient including a catalyst, The 2nd electrolyte layer which is prepared so that the front face of the 3rd electrode may be touched, and has cation-exchange ability, The 4th electrode which consists of an ingredient which is prepared so that the front face of the 2nd electrolyte layer may be touched, and includes a catalyst, It has a means to supply the reducing agent generated in the 2nd electrode to the 3rd electrode, a means established between the 2nd electrode and the 3rd electrode to energize a current, and an oxidizer supply means for supplying an oxidizer to the 4th electrode, and a current is taken out from the 1st and 4th electrodes.

[0036] The fuel cell according to this invention is formed by the conductive porosity member with same means established between a means to supply preferably the reducing agent generated in the 2nd electrode to the 3rd electrode, and the 2nd electrode and the 3rd electrode to energize a current.

[0037] In addition A porosity member contains the free passage pore which opens the front face of one side, and the front face of the other side for free passage.

[0038] Moreover, the fuel cell according to this invention is desirable, and, in a fuel, a reducing agent contains hydrogen at least, including a methanol and water.

[0039] In addition, the vocabulary "an electrode" used on these specifications contains the electrode constituted by the combination of the electrode for fuels, a counterelectrode, the electrode for fuels, and a separator, and the electrode constituted by the combination of a counterelectrode and a separator.

[0040]

[Function] The mechanism of action of this invention is explained below using drawing.

[0041] Drawing 2 is a block diagram which is used in the fuel cell according to this invention and in which showing typically an example of the reducing-agent generation means for disassembling a fuel electrochemically and generating a reducing agent. With reference to drawing 2, this reducing-agent generation equipment 200 contains the 1st electrode 208, the electrolyte layer 201 which has cation-exchange ability, and the 2nd electrode 209.

[0042] As an electrolyte layer 201 which has cation-exchange ability, the cation exchange membrane which consists of a solid-state polyelectrolyte is used, for example.

[0043] The 1st electrode 208 contains the electrode 202 for fuels of the porosity nature which made the platinum catalyst support, and the conductive separator 206.

[0044] Moreover, the 2nd electrode 209 contains the counterelectrode 203 of the porosity nature which made the platinum catalyst support, and the conductive separator 207.

[0045] Surface 202a of one side of the electrode 202 for fuels is prepared so that surface 201a of one side of the electrolyte layer 201 may be touched.

[0046] Surface 203a of one side of a counterelectrode 203 is prepared so that surface 201b of the other side of the electrolyte layer 201 may be touched.

[0047] The zygote together put so that the electrode 202 for fuels and a counterelectrode 203 might face in the center through the electrolyte layer 201 is pinched with a separator 206 and a separator 207.

[0048] -cum- CO<sub>2</sub> for two or more fuel supply as a means for supplying a fuel to field 206a of the side which touches the electrode 202 for fuels of a separator 206, and discharging a resultant 206h of slots for discharge is formed.

[0049] 207h of two or more slots for hydrogen (H<sub>2</sub>) discharge is formed in field 207a of the side which touches the counterelectrode 203 of a separator 207.

[0050] A fuel is supplied to the electrode 202 for fuels from the exterior. An external circuit 204 is electrically connected to the electrode 202 for fuels, and a counterelectrode 203 through a

separator 206 and a separator 207, respectively.

[0051] DC power supply 205 are formed in the external circuit 204 as a means for impressing an electrical potential difference so that the 1st electrode 208 may be used as a positive electrode and the 2nd electrode 209 may be used as a negative electrode. The electrode 202 for fuels is used as a positive electrode, and let a counterelectrode 203 be a negative electrode.

[0052] In the reducing-agent generation equipment 200 mentioned above, water or a steam is supplied to the electrode 202 for fuels with the methanol which is a fuel, and through an external circuit 204, an electrical potential difference is impressed so that an electron may be drawn out from the electrode 202 for fuels. Consequently, the next reaction advances in the electrode 202 for fuels.

[0053]

[Formula 9]

$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  -- the hydrogen ion generated with the electrode 202 for 2+6e-+6H+ fuels passes cation exchange membrane, and is changed as follows with a counterelectrode 203.

[0054]

[Formula 10]  $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$  -- such a process can be made to generate hydrogen alternatively by the counterelectrode 203 side. Moreover, at this reaction, since CO is hardly generated, carbon monoxide concentration can be maintained at a very low level, so that clearly from the reaction formula shown in \*\* 9.

[0055] Next, the mechanism of action of the generation-of-electrical-energy means which generates electricity using the reducing agent generated by the reducing-agent generation means is explained below using drawing.

[0056] Drawing 3 is a block diagram which is used in the fuel cell according to this invention and in which showing typically an example of the generation-of-electrical-energy means which generates electricity using the reducing agent generated by the reducing-agent generation means. With reference to drawing 3, this power plant 300 contains the 3rd electrode 308, the electrolyte layer 301 which has cation-exchange ability, and the 4th electrode 309.

[0057] As an electrolyte layer 301 which has cation-exchange ability, the cation exchange membrane which consists of a solid-state polyelectrolyte is used, for example.

[0058] The 3rd electrode 308 contains the electrode 302 for fuels of the porosity generation which made the platinum catalyst support, and the conductive separator 306.

[0059] Moreover, the 4th electrode 309 contains the counterelectrode 303 of the porosity nature which made the platinum catalyst support, and the conductive separator 307.

[0060] Surface 302a of one side of the electrode 302 for fuels is prepared so that surface 301a of one side of the electrolyte layer 301 may be touched.

[0061] Surface 303a of one side of a counterelectrode 303 is prepared so that surface 301b of the other side of the electrolyte layer 301 may be touched.

[0062] The zygote together put so that the electrode 302 for fuels and a counterelectrode 303 might face in the center through the electrolyte layer 301 is pinched with a separator 306 and a separator 307.

[0063] Two or more 306h is formed in field 306a of the side which touches the electrode 302 for fuels of a separator 306 as a means for supplying a fuel (H<sub>2</sub>).

[0064] An oxidizer is supplied to field 307a of the side which touches the counterelectrode 303 of a separator 307, and 307h of two or more slots for -cum- H<sub>2</sub>O discharge for oxygen supply is formed in it as a means for discharging a resultant.

[0065] The hydrogen generated with the reducing-agent generation equipment 200 mentioned above is supplied to the electrode 302 for fuels. Moreover, oxygen (O<sub>2</sub>) is supplied to a counterelectrode 303 from the exterior.

[0066] The external load circuit 304 which has the external load 305 is connected to the electrode 302 for fuels, and a counterelectrode 303 through a separator 306 and a separator 307, respectively.



Then, in the electrode 302 for fuels, a current flows so that an electron may be drawn out from the electrode 302 for fuels, and the next reaction advances with the current 302 for fuels.

[0067]

[Formula 11] The next reaction advances in the method of  $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^{-1}$ , and a counterelectrode 303.

[0068]

[Formula 12]  $2H^{++} + 2e^{-1} + 1/2 H_2 O \rightarrow H_2 O$  -- at this time, the fuel electrode 302 can turn into a negative electrode, a counterelectrode 303 turns into a positive electrode, and a current can be taken out outside.

[0069]

[Example] Hereafter, although this invention is explained using an example, this invention is not limited at all depending on the following examples.

[0070] Example 1 drawing 1 is the block diagram showing one example of a fuel cell typically for reference.

[0071] With reference to drawing 1, this fuel cell 100 contains reducing-agent generation equipment 200 and a power plant 300.

[0072] Since reducing-agent generation equipment 200 is the same as the reducing-agent generation equipment 200 shown in drawing 2, the explanation is omitted.

[0073] Moreover, since the power plant 300 is the same as the power plant 300 shown in drawing 3, the explanation is omitted.

[0074] With reference to drawing 1, drawing 2, and drawing 3, the reducing agent generated with the counterelectrode 203 is supplied to the electrode 302 for fuels by the duct 250 for reducing-agent supply.

[0075] In this example, the electrode 202 for fuels which constitutes reducing-agent generation equipment 200, and the counterelectrode 203 were formed as follows.

[0076] First, the cation exchange membrane (trade name NAFION117R (Du Pont make)) which consists of solid-state polyelectrolyte film was prepared as an electrolyte layer 201.

[0077] Next, it is 1%NaBH<sub>4</sub> as 3% chloroplatinic acid liquid and a reducing agent as a metal salt. After making a reducing agent permeate cation exchange membrane using a solution, the front face of cation exchange membrane was contacted in the chloroplatinic acid solution, and the platinum layer was deposited. By this approach, on the surface of cation exchange membrane, the platinum catalyst layer of porosity nature was formed and it considered as one pair of electrodes.

[0078] Moreover, in this example, the electrode 302 for fuels which constitutes a power plant 300, and the counterelectrode 303 were formed as follows.

[0079] As a base material of the electrode 302 for fuels, and a counterelectrode 303, the base material of porosity nature which consists of conductive carbon:PTFE(polytetrafluoroethylene) =3:7 was prepared. Next, it is platinum as a catalyst to this base material 5 mg/cm<sup>2</sup> It supported both in quality and in quantity. As an electrolyte layer 301, the cation exchange membrane (trade name NAFION117R (Du Pont make)) which consists of solid-state polyelectrolyte film was used.

[0080] Next, the mole ratio supplied the methanol-water mixed liquor of methanol:water =1:2, and set the temperature of the cel which constitutes reducing-agent generation equipment 200 as 30 degrees C at the electrode 202 side for fuels which constitutes the reducing-agent generation equipment 200 of this fuel cell 100. And when the electrode 202 side for fuels was considered as plus and the electrical potential difference of 0.2V was applied between the electrode 202 for fuels, and the counterelectrode 203, it is 1.0 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is CO<sub>2</sub> from the electrode 202 for fuels. Hydrogen gas was generated from the counterelectrode 203. The carbon monoxide was not detected in the generated hydrogen.

[0081] Next, the hydrogen generated from reducing-agent generation equipment 200 was supplied to the electrode 302 for fuels which constitutes a power plant 300 using the duct 250 for reducing-agent supply.

[0082] When the hydrogen generated by reducing-agent generation equipment 200 was supplied to the electrode 302 for fuels and oxygen was supplied to the counterelectrode 303, in the power plant 200, 1.0 mA/cm<sup>2</sup> and the output voltage of 0.9V were obtained.

[0083] Consequently, 1 mA/cm<sup>2</sup> When electrical-potential-difference 0.2V needed with reducing-agent generation equipment 200 with the current value were deducted from output voltage 0.9V outputted in the power plant 300, in the fuel cell 100 whole, 1 mA/cm<sup>2</sup> and the output voltage of 0.7V were able to be obtained.

[0084] In addition, although this example showed the example which established the external power 205 to reducing-agent generation equipment 200, a power plant 300 may be used as such an external power 205.

[0085] Example 2 drawing 4 is the block diagram showing typically one example of the fuel cell according to this invention.

[0086] With reference to drawing 4, a laminating is carried out one by one and this fuel cell 400 becomes so that a separator 421, the porous current collection layer 406, the electrode 402 for fuels (methanol pole), the cation-exchange-membrane layer 401, a counterelectrode (hydrogen generating pole) 403, the porous current collection layer 420, the electrode 412 for fuels (hydrogen pole), the cation-exchange-membrane layer 411, a counterelectrode (oxygen pole) 413, the porous current collection layer 417, and a separator 422 may touch this order mutually.

[0087] The terminals 423 and 424 for connecting with an external load circuit are formed in a separator 421 and a separator 422, respectively.

[0088] A fuel is supplied to field 406a of the side which touches the electrode 402 for fuels of the porous current collection layer 406, and 406h of two or more slots for -cum- CO<sub>2</sub> discharge for fuel supply is formed in it as a means for discharging a resultant.

[0089] the object for two or more hydrogen [ a / of the side which touches the counterelectrode 403 of the porous current collection layer 420 / field 420] discharge -- slot 420ha is formed.

[0090] the object for two or more hydrogen [ b / of the side which touches the electrode 412 for fuels of the porous current collection layer 420 / field 420] supply -- slot 420hb is formed.

[0091] An oxidizer is supplied to field 417a of the side which touches the counterelectrode 413 of the porous current collection layer 417, and 417h of two or more slots for -cum- H<sub>2</sub> O discharge for oxygen supply is formed in it as a means for discharging a resultant.

[0092] Moreover, the fuel-supply means (not shown) for supplying a fuel is formed in the electrode 402 for fuels.

[0093] Moreover, the oxidizer supply means (not shown) for supplying an oxidizer is formed in a counterelectrode 413.

[0094] The porous current collection layer 420 consists of members of the porosity nature which has the free passage pore which opens field 420a of one side of the porous current collection layer 420, and field 420b of the other side for free passage.

[0095] Moreover, the means (not shown) for discharging the oxidizer of the surplus supplied to the resultant (H<sub>2</sub> O) and counterelectrode 413 which were generated with the counterelectrode 413 from a fuel cell 400 is formed in a counterelectrode 413.

[0096] Next, the case where a methanol and water are used is taken for an example as a fuel, and actuation of a fuel cell 400 is explained below.

[0097] First, an electrical potential difference is impressed so that a methanol and water may be introduced into the electrode 402 for fuels, the electrode 402 for fuels may be used as a positive electrode and a counterelectrode 403 may be used as a negative electrode.

[0098] Then, the reaction of a degree type advances in the electrode 402 for fuels.

[0099]

[Formula 13]

$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  H<sup>+</sup> produced at this reaction It passes along cation exchange membrane 401, and is H<sub>2</sub> like a degree type with a counterelectrode 403. It generates.

[0100]

[Formula 14] The hydrogen generated  $6H^{++}6e^{-} \rightarrow 3H_2$  passes along the free passage pore of the current collection layer 420, and reaches the electrode 412 for fuels (hydrogen pole).

[0101] Next, oxygen is supplied to a counterelectrode (oxygen pole) 413. Moreover, the power source which was being impressed to the electrode 402 for fuels and the counterelectrode 403 is removed. Next, an external load circuit (not shown) is connected to a terminal 423 and a terminal 424.

[0102] Then, in the electrode 412 for fuels (hydrogen pole), an electron is drawn out and a reaction like a degree type is caused.

[0103]

[Formula 15]  $3H_2 \rightarrow 6H^{++}6e^{-} - H^{+}$  produced at this reaction It passes along cation exchange membrane 411, and a reaction like a degree type is caused with a counterelectrode (oxygen pole) 413.

[0104]

[Formula 16]  $6H^{++}6e^{-}$  a current can be continuously taken out outside by supplying a methanol and water to the electrode 402 for fuels continuously, and supplying oxygen to a counterelectrode (oxygen pole) 417 continuously below  $+2 / 3O_2 \rightarrow 3H_2 O$ .

[0105] Hereafter, based on concrete data, it explains in more detail. The porosity carbon plate was used as the current collection layer 406, the current collection layer 420, and a current collection layer 417.

[0106] In this example, the electrode 402 for fuels and the counterelectrode (hydrogen generating pole) 403 were formed as follows.

[0107] First, the cation exchange membrane (trade name NAFION117R (Du Pont make)) which consists of solid-state polyelectrolyte film was prepared as a cation-exchange-membrane layer 401. Next, it is 1%NaBH<sub>4</sub> as 3% chloroplatinic acid liquid and a reducing agent as a metal salt. After making a reducing agent permeate cation exchange membrane using a solution, the front face of cation exchange membrane was contacted in the chloroplatinic acid solution, and the platinum layer was deposited. By this approach, the porous platinum catalyst layer was formed in both sides of cation exchange membrane, and it considered as one pair of electrodes.

[0108] Moreover, in this example, the electrode 412 for fuels (hydrogen pole) and the counterelectrode (oxygen pole) 413 were formed as follows.

[0109] As a base material of the electrode 412 for fuels, and a counterelectrode 413, the base material of porosity nature which consists of conductive carbon:PTFE(polytetrafluoroethylene) =3:7 was prepared. Next, it is platinum as a catalyst to this base material 5 mg/cm<sup>2</sup> It supported both in quality and in quantity.

[0110] As a cation-exchange-membrane layer 411, the cation exchange membrane (trade name NAFION117R (Du Pont make)) which consists of solid-state polyelectrolyte film was used.

[0111] Next, the mole ratio supplied the methanol-water mixed liquor of methanol:water =1:1, and set the temperature of a cel as 30 degrees C at the electrode 402 side for fuels. And when the electrode 402 side for fuels was considered as plus and the electrical potential difference of 0.2V was applied between the electrode 402 for fuels, and the counterelectrode 403, it is 1.0 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is CO<sub>2</sub> from the electrode 402 for fuels. Hydrogen gas was generated from the counterelectrode 403. The carbon monoxide was not detected in the generated hydrogen. After continuing this actuation fixed time, oxygen was supplied to the counterelectrode (oxygen pole) 413. Next, the electrical potential difference which was being impressed between the electrode 402 for fuels and the counterelectrode 403 was removed.

[0112] Next, the terminal 423 and the terminal 424 were connected to the external load circuit (not shown). It is 1.0 mA/cm<sup>2</sup> at the fuel cell 400 whole by supplying a methanol and water to the electrode 402 for fuels continuously, and supplying oxygen to a counterelectrode (oxygen pole) 413 continuously hereafter. Current density and the output voltage of 0.7V were able to be taken out

continuously.

[0113] In addition, in this example, as the current collection layer 406 and a current collection layer 417, although the base material of porosity nature was used, the current collection layer 406 and the current collection layer 417 may be formed with the precise ingredient.

[0114] Moreover, when a precise ingredient is used for the current collection layer 406 and the current collection layer 417, the separator 421 and the separator 422 write in addition that it is not a required member especially.

[0115] moreover, slot 420ha for hydrogen discharge prepared in the current collection layer 420 and the object for hydrogen supply — slot 420hb writes in addition that it is not the indispensable component of this invention that what is necessary is to just be formed of each and the need.

[0116] In addition, a methanol and water are introduced into the electrode 402 for fuels in this example. Although the example which started the fuel cell 400 using the hydrogen which impressed the electrical potential difference so that the electrode 402 for fuels might be used as a positive electrode and a counterelectrode 403 might be used as a negative electrode, was generated by after an appropriate time in the counterelectrode 403, and reached the electrode 412 for fuels, and the oxygen supplied to the counterelectrode 413 was shown The starting approach of a fuel cell 400 is not limited to the above-mentioned starting approach. Hydrogen may be supplied to the electrode 412 for fuels from the exterior, oxygen may be supplied to a counterelectrode 413, and the electrode 402 for fuels may be made to start a fuel cell 400 also by introducing a methanol and water after an appropriate time.

[0117] The fuel cell 400 shown in example 3 example 2 was made into the single cel unit, 4 cel laminating of this single cel unit was carried out to the serial, and the same actuation as an example 2 was performed.

[0118] By the above actuation, current density 1.0 mA/cm<sup>2</sup> and output voltage 2.8V were able to be continuously taken out with 4 cel tandem-type fuel cell shown in an example 3.

[0119] In addition, it does not pass over the indication about the above example in the mere example of this invention, and it does not restrict the technical range of this invention at all.

[0120] As an electrolyte layer which is used in this invention and which has cation-exchange ability, especially if a cation is made to penetrate alternatively, it will not be limited. The electrolyte layer which has such cation-exchange ability may be a solid-state, or may be liquids, such as the electrolytic solution. As an electrolyte layer which has cation-exchange ability, when using cation exchange membrane, the solid-state polyelectrolyte film, the film which consists of a matrix containing a phosphoric acid, the film which consists of a matrix containing a sulfuric acid, the film which consists of a solid electrolyte can be mentioned. Moreover, the ion exchange membrane which has a sulfonic acid, phosphonic acid, a sulfate, phosphoric ester, etc. can be used as a cation-exchange radical.

[0121] Moreover, in the following cases, especially the catalyst used in this invention is not limited, but it can mention alloys, such as platinum (Pt), a rhodium (Rh), palladium (Pd), a ruthenium (Ru), gold (Au), iridium (Ir) or these metals, and nickel (nickel), cobalt (Co), etc. Moreover, an electrode may be formed from the catalyst ingredient itself, such as an alloy of platinum (Pt), a rhodium (Rh), palladium (Pd), a ruthenium (Ru), gold (Au), iridium (Ir), and these elements which contains either at least, and may be formed from the thing which made the conductive carbon electrode etc. support a catalyst ingredient.

[0122] The electrode according to this invention can be formed by depositing an electrode material in the porous structure of the front face of the film of cation exchange membrane. In addition, the electrode according to this invention can be formed by supporting a catalyst to the porous body beforehand produced by \*\*\*\* etc.

[0123] In this invention, although a fuel-supply means can be equipped with the pump for sending a fuel into the container or tub which holds a fuel, this container, or a tub by the predetermined pressure etc. since it contacts a fuel to one side of an electrode, it is not limited to these, but if it is

the device which supplies a fuel to an electrode, anythings can be used.

[0124] As a fuel used in the fuel cell according to this invention, what contains a methanol and water at least can be mentioned.

[0125] Moreover, high-voltage-ization also becomes possible by carrying out the laminating of many units shown in an example 2 to a serial. Drawing 5 is a block diagram in which such a fuel cell 400 shows typically the fuel cell by which the laminating was carried out to the serial:

[0126] With reference to drawing 5, the laminating of many fuel cells 400 is carried out to a serial, and the generation-of-electrical-energy section of a fuel cell is constituted.

[0127] And a terminal is prepared in the current collection layer of the side to which the fuel of the cell cel unit of the both ends of the fuel cell 400 which comes to carry out a laminating to an a large number serial is supplied, and the current collection layer of the side to which an oxidizer is supplied, respectively, and the external terminal 504 which has the external load 505 is connected to them.

[0128]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the complicated system of reaction and the complicated flow system like before are not required, and can generate hydrogen with high purity with very simple equipment. According to this invention, generation of impurities, such as CO, is controlled.

[0129] For this reason, since CO by which the fuel cell according to this invention is generated is reduced remarkably, the fall of the chemical reactivity by poisoning of a catalyst is also prevented.

[0130] Moreover, high-voltage-ization also becomes possible by carrying out the laminating of the fuel cell (single cel) according to this invention to two or more serials.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The 1st electrode which consists of an ingredient including a catalyst, and the 1st electrolyte layer which is prepared so that the front face of said 1st electrode may be touched, and has cation-exchange ability, The 2nd electrode which consists of an ingredient which is prepared so that the front face of said 1st electrolyte layer may be touched, and includes a catalyst, The 3rd electrode which turns into said 1st electrode from the fuel-supply means for supplying a fuel, and an ingredient including a catalyst, The 2nd electrolyte layer which is prepared so that the front face of said 3rd electrode may be touched, and has cation-exchange ability, The 4th electrode which consists of an ingredient which is prepared so that the front face of said 2nd electrolyte layer may be touched, and includes a catalyst, A means to supply the reducing agent generated in said 2nd electrode to said 3rd electrode, The fuel cell which is equipped with a means established between said 2nd electrode and said 3rd electrode to energize a current, and the oxidizer supply means for supplying an oxidizer to said 4th electrode, and takes out a current from said 1st and 4th electrodes.

[Claim 2] The fuel cell according to claim 1 with which a means established between a means to supply the reducing agent generated in said 2nd electrode to said 3rd electrode, and said 2nd electrode and said 3rd electrode to energize a current is formed by the same conductive porosity member.

[Claim 3] For said reducing agent, said fuel is a fuel cell containing hydrogen according to claim 1 or 2 at least, including a methanol and water.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram showing typically one example of the fuel cell mentioned to reference.

[Drawing 2] It is the block diagram showing typically one example of the reducing-agent generation equipment of a fuel cell of following this invention.

[Drawing 3] It is the block diagram showing typically one example of the power plant of the fuel cell according to this invention.

[Drawing 4] It is the block diagram showing typically one example of a fuel cell of following this invention.

[Drawing 5] The fuel cell (single cel) according to this invention is the block diagram showing typically one example of the fuel cell by which two or more laminatings were carried out to the serial.

[Drawing 6] It is the block diagram showing the conventional fuel cell typically.

[Drawing 7] It is the block diagram showing the conventional fuel reforming machine typically.

### [Description of Notations]

100,400,500 Fuel cell

200 Reducing-Agent Generation Equipment

201, 301, 401, 411 Electrolyte layer which has cation-exchange ability

202, 302, 402, 412 Electrode for fuels

203, 303, 403, 413 Counterelectrode

204, 304, 504 External circuit

205 Power Source

206, 207, 306, 307, 421, 422 Separator

206h, 406h -cum- CO<sub>2</sub> for fuel supply Slot for discharge

207h, 420ha Hydrogen Slot for discharge

208, 209, 308, 309 Electrode

300 Power Plant

305 505 External load

306h, 420hb Slot for hydrogen supply

307h, 417h Oxygen Slot for -cum- H<sub>2</sub> O discharge for supply

406, 420, 417 Current collection layer

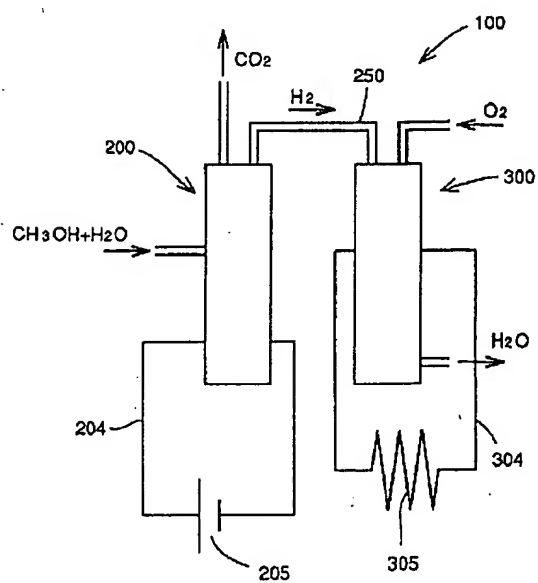
423 424 Terminal

---

[Translation done.]



## Drawing selection drawing 1



[Translation done.]